

## 건식 충격혼합법을 이용한 복합 무기안료의 제조 및 물성에 관한 연구

조준형<sup>†</sup> · 민동진

강원대학교 제지공학과  
(2001년 8월 14일 접수, 2001년 9월 20일 채택)

## Studies in Preparation and the Properties of Composites Inorganic Pigments by Utilizing Dry-Impact Blending Method

Jun-Hyung Cho<sup>†</sup> and Dong-Jin Min

Dept. of Paper Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea  
(Received 14 August 2001; accepted 20 September 2001)

### 요 약

본 연구에서는 제지 도공용으로 사용되고 있는 무기안료인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , clay를 건식 충격혼합법을 이용하여 기능성 복합안료로 제조하였다. 건식 충격혼합법은 미분체를 표면개질, 복합화하여 새로운 기능재료를 설계하는 것이다. 무기안료의 입도를 고려하여 선택된 모립자와 자립자를 적당한 배합비로 혼합하였고 분체의 대전현상을 이용하여 주로 정전기력에 의해 모립자 주위에 자립자를 부착시킨 다음 고속기류 중 충격력으로 고정화처리하였다. 고정화처리된 복합안료는 분체물성측정기를 통해 유동성 및 분류성이 개선되었고 광학적 성질도 우수함을 알 수 있었다. 분체의 안료설계 및 제지분야에의 적용이 복합적으로 실현될 수 있기 때문에 단계적으로는 원리적 측면과 응용 측면에서의 보완이 가능하고 다양한 기능성 지류제품 제조에 연구 및 개발 기회를 확대할 수 있을 것으로 사료된다.

**Abstract** – In this paper the functional composite-pigment was prepared by dry impact-blending method, using inorganic materials used for paper coating such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , and clay. Dry impact-blending is used for making new functional material by surface modification and composition. After considering particle size of inorganic pigment, selected core powder and fine powder were mixed at a suitable mixing ratio. When powder was electrified, the fine particles of them could be adhered on the larger ones called 'core particles' by static electricity, and then formed an ordered mixture. Afterward, these were susceptible to be composited by impact force resulting from very high-speed air circulation. Composite pigment formed was tested with powder physics tester and resulted in improvement of both fluidity and flushing. It also resulted in excellent optical property. Since design of particle pigment and application to a field of paper can be come true, it is thought that complementation in terms of both principle and application is possible, and that R&D for the production of various functional paper products can be activated.

Key words: Composite-Pigment, Impact-Blending, Paper-Coating, Core Particles, Fine Particles

### 1. 서 론

최근 과학기술의 진보와 함께 재료에 대한 사회의 요구는 다종다양화되는 동시에 한층 더 고품위, 고기능, 고성능을 원하고 있다. 이에 부응하여 재료 제조의 원료, 중간제품으로서의 분체에 대해서도 마찬가지로 다종다양한 요구가 발생하고 있다. 현재 신소재 개발의 흐름 속에서 복합 초미립자의 제조와 이용에 많은 관심이 모아지고 있다. 이는 입자경을 작게 함으로써 분말의 물리적·화학적 기능을 높여주며, 2종이상의 미립자를 복합처리(표면개질)하여 다양한 기능성 복합 미립자로 설계·창출함으로써 고부가가치화를 가져올 수 있기 때문이다. 이러한 초미분체 분야의 개발과 발전에 부응하여 다양한 분체 처리기

술과 기기들이 출현되고 있다. 특히 표면개질기술에 의한 무기 및 유기재료의 적용분야는 매우 다양하여 화장품, 제약, 음식, 복사, 토너, 페인트, 안료, 세라믹, 시멘트, 잉크, 분산제 등이 있다. 또한 표면개질법은 기존 입자의 성질을 개선, 향상시킬 수 있으며 그 복합재료가 갖는 여러 가지 물리적 특성을 짧은 시간내에 측정할 수 있어 최근 주목을 받고 있다[1-2]. 기능성 분체를 만들기 위한 표면개질 조작은 낱알이 분산된 핵입자 표면에 이 핵입자와 상이한 물성(젖음성, 마찰, 대전성[3], 경도, 부착성, 도전성 등)을 지닌 미립자를 부착시켜 핵입자의 특성을 개선하는 방법과 핵입자 표면에 특성이 다른 입자의 현탁액 또는 용해액을 코팅, 건조시켜 안정한 피막을 형성하는 방법(Capsule화법)이 있다. 표면개질의 분류는 Fig. 1에서와 같이 Coating에 의한 개질, Topochemical적인 개질, Mechanochemical적인 개질, Capsule화에 의한 개질, 고에너지 이용에 의한 개질, 침전반응에 의한 개질로 여섯가지 항목으로 대별된다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhcho@cc.kangwon.ac.kr

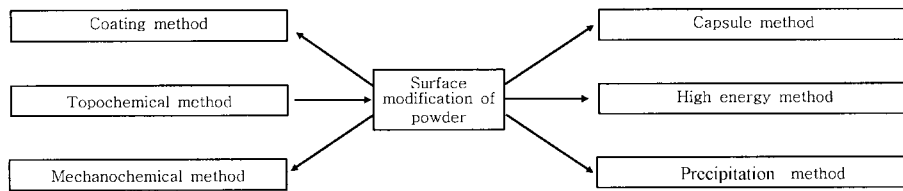


Fig. 1. Surface modification methods of powder.

본 연구에서 사용된 표면개질장치인 hybridization system은 “응집력이 강한 미립자의 균일분산기술”에 기초하여 분체의 표면개질을 기계적 충격력을 이용해서 건식, 기상분산계에서 행하는 것이 특징이며, 핵심 원리는 고속기류 중 충격법이라고 할 수 있다[5]. 이 기술은 새로운 개질분체의 제조에 이용되고 있다. 인쇄분야에서 toner에 착색제, 자성분, 대전제어제 등을 표면개질하여 색조, 자기특성, 전기특성을 조절할 수 있으며, 식품분야에서는 유산균에 캡슐을 입히는 과정에 이용되고 있고, 화장품분야에서는 TiO<sub>2</sub>의 항균성과 자외선 차단효과를 이용하여 다양한 기능을 갖는 우수한 복합분체 개발에 이용되고 있다. 화장품에 사용되는 기능성 분체를 개략적으로 살펴보면 자외선 차단 무기 복합분체, 고흡유성 분체, 항균분체, 생리활성물질 함유분체, 유색분체(색제) 등 고기능성의 차별화된 제품개발이 이루어지고 있다. 그러나 아직 제지분야에 적용된 사례가 없는 것으로 판단되며 이에 관한 논문도 전무한 상태이나 이미 수 차례의 예비실험을 통해 그 가능성을 확인한 바 있다[7, 8, 10]. 아직 건식법에 의한 복합분체 제조가 제지분야에서는 적용되지 않았기 때문에 이번 연구에서의 적용이 무엇보다 중요하며, 그 결과를 토대로 관련된 분야의 여러 형태의 복합분체 개발에 적용될 수 있을 것으로 판단된다[9].

## 2. 실험

### 2-1. 제지용 안료의 표면개질

Fig. 2에 실험장치의 개요를 나타내었다. Hybridization system에 투입되는 분체는 자립자와 모립자의 입도 비율이 약 10배 이상이 되는 것으로 선택하였으며, 자립자는 비중이 높은 시료를 모립자는 비중이 낮은 시료를 선택하였다. 그 이유는 로터 회전에 의해 발생하는 강한 고속기류 중 입자에 가해지는 충격력을 효과적으로 이용할 수 있기 때문이다. Fig. 2의 O.M. dizer에 투입된 모립자와 자립자는 그 dizer 회전으로 발생하는 혼합·분산작용으로 ordered mixture를 형성하고[10-13] 이것을 일정량 계량하여 hybridizer에 공급하였다. Hybridizer에 공급된 ordered mixture는 기상 중(공기 및 불활성 가스 등)에 분산시키면서 입자를 파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적·열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간(3-10 min)에 고정화처리를 행하였고, 그 후 포집기로 신속하게 회수하여 개질분체를 제조하였다[10]. 실험 시료로서 모립자는 polyethylene과 제지용 clay 및 CaCO<sub>3</sub>를 사용하였으며 자립자는 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다(Table 1). Hybridizer의 메카니즘은 Fig. 3에 나타내었다. O.M. dizer는 모립자와 자립자를 분자간의 인력, 반데르발스의 힘, 정전기력 등을 이용하여 ordered mixture(모립

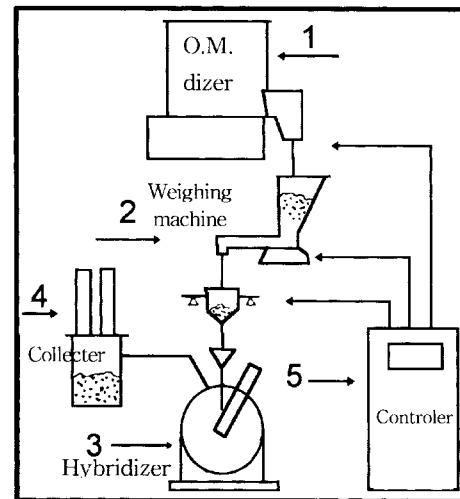


Fig. 2. Hybridization system.

자 주변에 자립자들이 느슨하게 군집되어있는 상태)로 제조하고 이것을 hybridizer에 공급하여 로터가 강하게 회전할 때 발생하는 압축력, 충격력, 원심력 등으로 모립자 표면에 자립자를 표면개질하는 원리이다.

분체의 조합순서는 TiO<sub>2</sub>를 polyethylene, clay, CaCO<sub>3</sub>에 입자크기를 적용한 배합비로 개질시켰으며[15-16], 이때 표면개질시 로터의 회전속도는 7,000 rpm으로 고정하였다. 그 다음으로는 hybridizer내에서 분체의 입도 및 성질이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해서 clay를 로터 회전속도 5,000, 7,000, 9,000, 11,000, 13,000 rpm으로 변화시켜 단독으로 개질처리하였다. 이때 개질처리 시간은 4분이었다. Hybridizer로 개질처리한 clay를 TiO<sub>2</sub>와 62 : 38의 비율로 혼합하여 다시 개질시켰다. 자립자와 모립자의 배합비는 식 (1)을 통해 결정된다[10].

$$\begin{aligned} \text{질량비} &= \text{모립자} : \text{자립자} = D^3 \gamma_D : 4(D+d)^2 d \gamma_d \\ &= 100 : \frac{400(D+d)^2}{D^3} \cdot \frac{\gamma_d}{\gamma_D} \end{aligned} \quad (1)$$

### 2-2. 개질분체의 물성측정

표면개질된 분체의 물성을 측정하기 위해 분체물성측정기(multi-tester)를 이용하여 안식각, 분산도, 응집도, 붕괴각, bulk 밀도 등 Carr 지수(유동성지수와 분류성지수)의 구성자료가 되는 항목들을 측정하였다. 그리고 표면개질시킨 복합분체의 유동성과 중력에 의한 유출의 난

Table 1. Powder of papermaking and plastic pigment

Division	Powder	Shape of particle	Species	Particle size(%)	Specific gravity
Core particle	Polyethylene	Rounded	Plastic pigment	80%≤8 μm	0.918
	Clay	Plate	Two grade	90%≤2 μm	2.6
	CaCO <sub>3</sub>	Rounded	PCC	90%≤4 μm	2.71
Fine particle	TiO <sub>2</sub>	Rounded	Rutile	90%≤2.25 μm	4.2

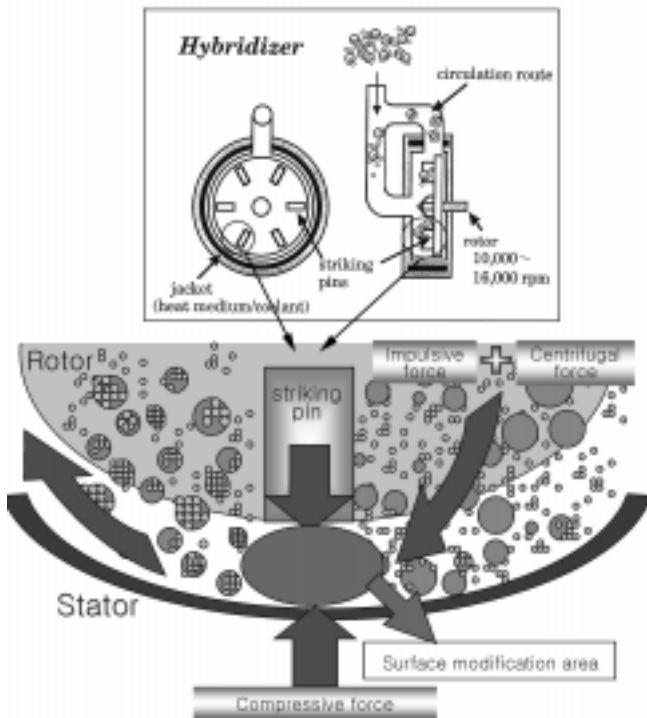


Fig. 3. Mechanism of hybridizer.

이도를 평가하는 분류성지수를 계산하고 그 물성의 특성변화를 조사하였다.

### 2-3. 복합무기안료를 이용한 도공지 제조

도공 원지로는 평량  $70 \text{ g/m}^2$ 의 인쇄용지를 사용하였고 도공용 안료로는 polyethylene과 clay,  $\text{CaCO}_3$ 을 광학적 성질을 비교하기 위해서 혼합한 것과 개질시킨 안료를 사용하였다. 바인더로는 현재 제지업계에 일반적으로 사용되고 있는 S/B계 음이온성 라텍스(금호석유화학 KSL 207)를 사용했고 수용성 바인더로는 CMC(carboxyl methyl cellulose)를 사용하였다. 물을 Kady Mill로 고속교반하면서 분산제와 CMC를 넣는다. 분산제와 CMC가 물에 잘 녹을 때까지 고속교반을 한 후 이 용액을 저속 교반기로 옮겨 계속 교반시킨다. 저속으로 교반시키면서 혼합분체와 hybridizer에서 개질된 분체를 정해진 양대로 서서히 첨가한 후 10 분간 잘 분산시킨다. 도공액의 배합은 모든 배합조건을 동일하게 설정, 단지 개질시료의 배합비만 10%를 기준으로 혼합비율 및 종류에 따라 도공액을 제조하였다. pH는 0.5% NaOH 용액을 이용하여 9.4로 도공액을 조정하였다. pH는 pH-meter(Mettler Delta 340)를 사용하여 측정하였다. 도공지 제조는 도공액을 반자동 K-Control Coater를 이용하여 도공 원지에 편면 도공을 하였으며 도공량은  $7.9 \text{ g/m}^2$ 으로 조절하였다. 도공후 도공지는  $105^\circ\text{C}$ 의 열풍순환식 건조기에서 30초간 열풍건조시켰다. 그리고 Elepho-3000 series 기기를 이용하여 제조된 도공지를 혼합분체를 사용한 도공지와 개질분체를 사용한 도공지로 분리하여 백색도, 불투명도, 산란도를 측정하였다[19]. 개질분체를 사용한 도공지는 Chromameter CT-300 기기를 이용하여 광학적 성질을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 분체물성 측정결과 비교

Table 1에 제시하였던 모립자( $\text{CaCO}_3$ , clay, polyethylene)와 자립자( $\text{TiO}_2$ )를 입자경과 비중 값을 고려하여 계산된 중량비로 배합하고 표면개질

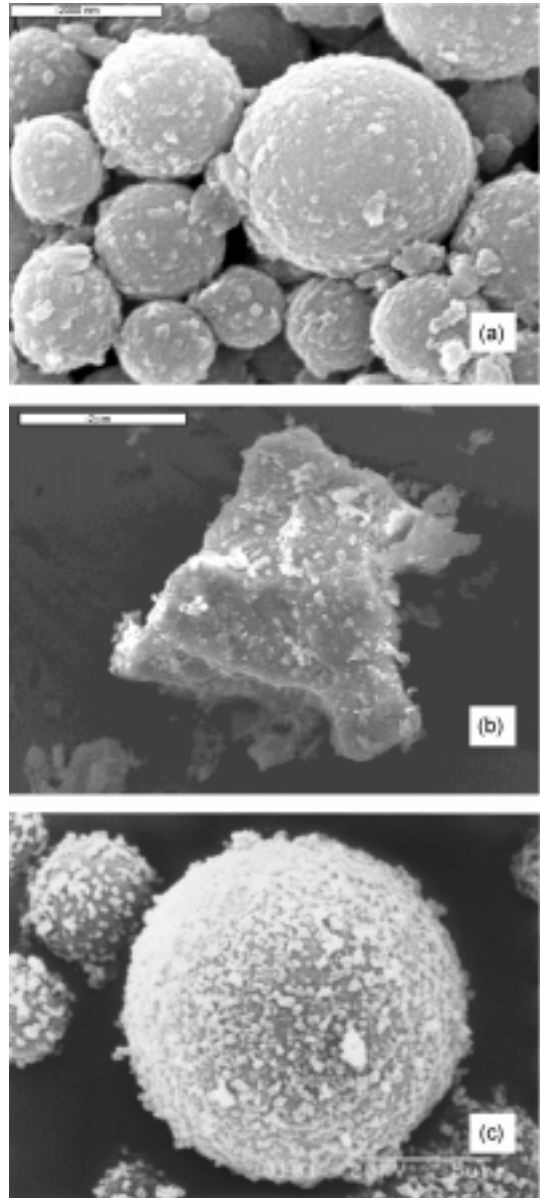


Fig. 4. SEM photographs of (a), (b), (c) particles prepared from hybridization system.

- (a) Surface modification of  $\text{CaCO}_3$ ( $\text{CaCO}_3 : \text{TiO}_2=62 : 38$ )
- (b) Surface modification of Clay(Clay :  $\text{TiO}_2=62 : 38$ )
- (c) Surface modification of Polyethylene(PE :  $\text{TiO}_2=76 : 24$ )

하였다(Fig. 4).

그림에서 알 수 있듯이 모립자 표면에 자립자인  $\text{TiO}_2$ 가 잘 입혀져 있는 것을 관찰할 수 있었다. Hybridization system에서 표면개질의 기본 모델은 구형의 입자형상으로 되어 있지만 그중에서도 판상인 clay의 경우 개질효과가 잘 나타났다.

각 시료에 따라 유동성과 분류성의 항목에 해당되는 물성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 입자의 형상이 구형이며 입도가 큰 입자일수록 유동성과 분류성이 좋게 나왔다. 그러나  $\text{TiO}_2$ 처럼 입자형태는 구형이지만  $\mu\text{m}$  크기가 아닌  $\text{nm}$  크기로 갈수록 분체의 전반적인 물성들이 악화되는 경향을 볼 수 있다. 또한 입자형태가 clay처럼 구형이 아닌 판상이거나  $\text{CaCO}_3$ 와 같이 불규칙한 형상일수록 분체물성이 좋지 않음을 알 수 있었다.

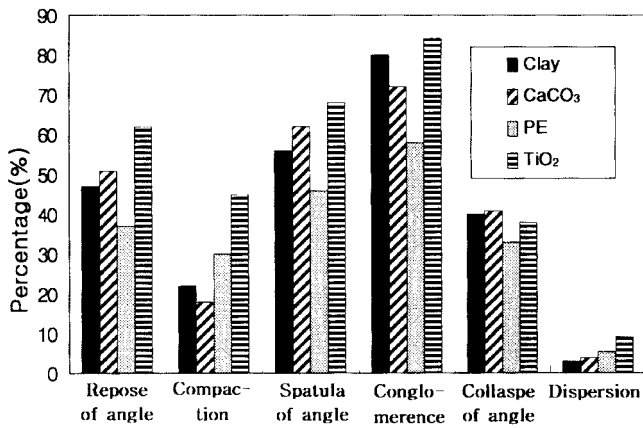


Fig. 5. Measurement of powder properties on each samples.

Fig. 6의 (a)에서처럼 혼합시 압축도가 커졌다. 이것은 입자경이 작아져 느슨한 bulk 밀도가 작아지고 압밀충전 bulk 밀도가 커졌다는 것을 의미한다. 압축도는 유동성과 관계되는데 압축도가 작아질수록 유동성이 좋아지는 경향이 있다. 개질시 혼합했을 때와 비교해 볼 때 압축도 값이 감소하였다. 이것은 느슨한 bulk 밀도가 증가하고 압밀충전 bulk 밀도는 감소하는 것을 의미하는데, 한편으로는 hybridizer 처리에 의해 입자가 미립화되고 구형화되어 유동성이 개선되었음을 시사해 준다.

Fig. 6의 (b)는 안식각의 평가표이다. 혼합시의 안식각은 입자가 미립화됨에 따라 입자끼리의 응집이 발생하여 안식각이 크게 나왔다. 안식각은 일정한 평판위에 분체를 낙하시켰을 때 쌓이는 분체더미의 각도를 안식각이라고 하는데 분체의 응집성이 높거나 미세하거나 입자형상이 구형이 아닐 때 각의 크기가 커진다. 개질시의 안식각은 입자가 미립화되어도 개질의 효과로 인하여 감소하며 혼합시 미립화에 따른 유동성 불량 문제를 개선할 수 있었다.

Fig. 6의 (c)는 응집도의 평가표이다. Hybridizer 처리로 미립화된 입자는 입자표면의 물리·화학적 성질의 증가로 응집도가 증가하고 이로 인해 유동성이 나빠졌다. 그러나 개질처리한 경우 개질처리를 통하여 미립자 표면의 성질을 개선시켜 유동성의 향상을 도모할 수 있게 되었다.

분체물성 측정기로 각각의 항목을 수치화하여 최종 평가할 수 있는 Carr 지수의 값으로 유동성을 Fig. 6의 (d)에 정리하였다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 혼합처리한 분체의 경우 입자경이 작아질수록, 입자형상이 판상이거나 불규칙적일수록 유동성이 나빠졌지만 개질처리한 경우는 개질효과로 인해 입도분포가 조밀해지고 입자형상이 균일해지면서 유동성이 개선되었다.

### 3-2. 개질분체의 광학적 성질

Fig. 7에는 Chromameter CT-300으로 clay 단독과 clay에 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 개질한 시료의 밝기를 측정하였다. 전반적으로 clay보다는 혼합한 시료가 밝기 값이 더 많이 나왔으나 이는 TiO<sub>2</sub>의 영향 때문인 것으로 밝혀졌다[17-18]. 그러나 혼합분체와 표면개질처리한 개질분체와의 값의 차이는 현저하게 대조를 이루고 있다. 같은 배합비로 혼합한 분체와 개질한 분체가 이처럼 차이가 나는 것은 hybridizer의 로터회전속도(rpm)를 높여주면서 표면개질과 동시에 입자의 균일화와 구형화가 진행되기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 clay와 CaCO<sub>3</sub>를 모립자로 하고 TiO<sub>2</sub>를 자립자로 선택하여 hybridizer의 로터 회전속도(rpm)변화에 따라 제조한 개질 분체를 사용한 도공지내의 각종 광학적 성질이 어떻게 변했는가를 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8의 산란도 그래프(a)에서 CaCO<sub>3</sub> 개질 분체는 rpm이 증가하여도 산란도는 크게 변화하지는 않으나, clay 개질 분체는 혼

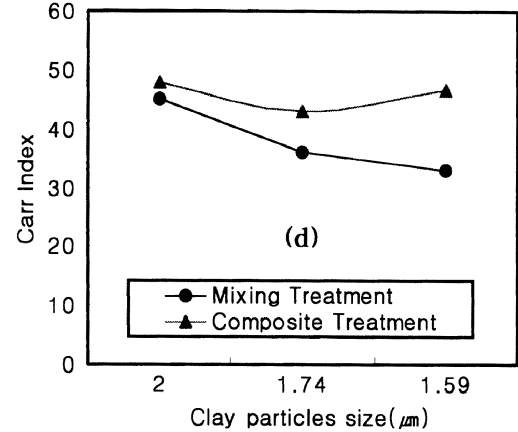
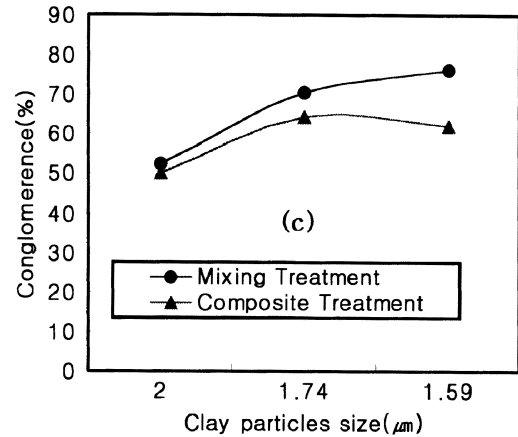
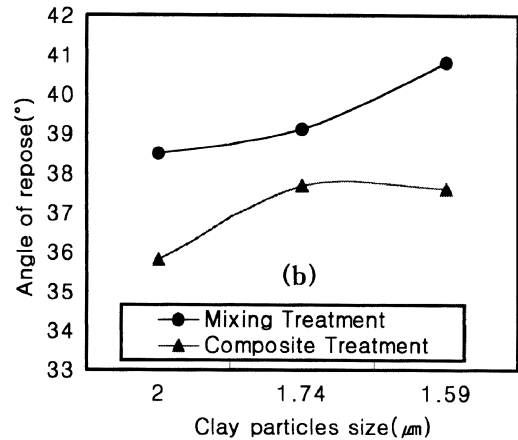
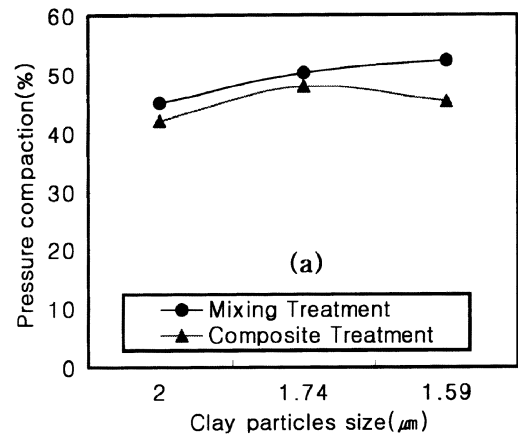


Fig. 6. (a) Pressure compaction, (b) Angle of repose, (c) Conglomeration, (d) Carr Index at a difference clay particles size (Clay : TiO<sub>2</sub>=62 : 38).

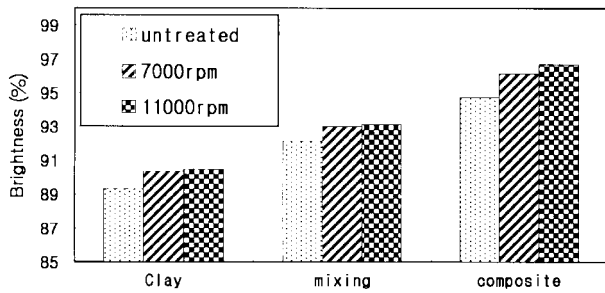


Fig. 7. Brightness comparison by Chromameter CT-300.

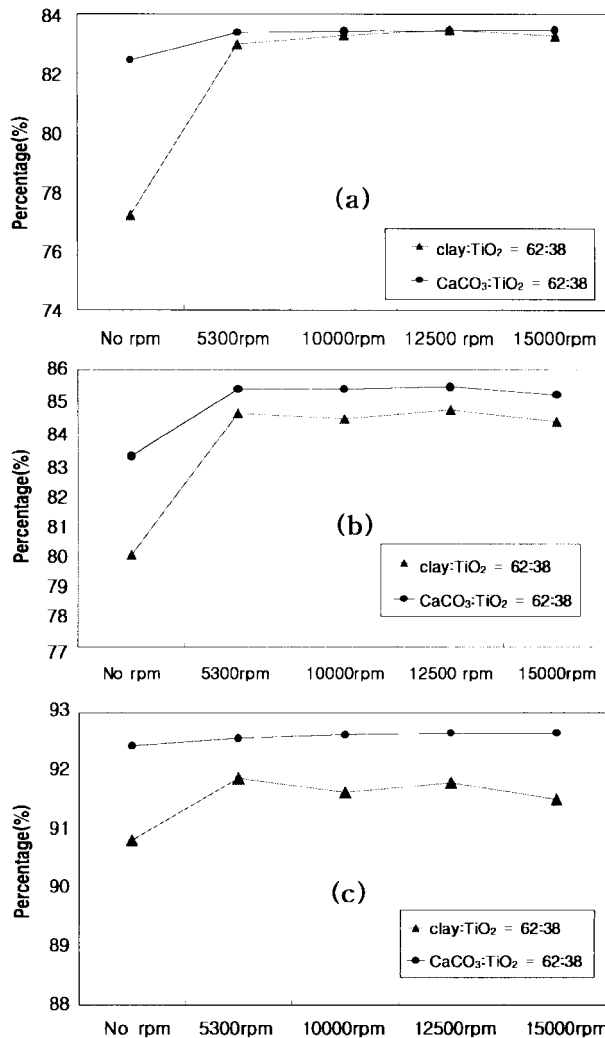


Fig. 8. Optical property at a different rpm of rotor.

(a) Scattering index, (b) Brightness index, (c) Opacity index

합분체와 비교해 볼 때 산란도 값이 매우 높아진 것을 볼 수 있다. 또한 12,500 rpm 이상에서는 그 수치가 다시 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 미립자(3  $\mu\text{m}$ )의 경우 그 자체 중량이 작기 때문에 rpm이 일정수준 이상으로 높아지면서 고속기류 중 발생하는 난기류에 의해 개질효과가 제대로 작용하지 못한 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 8의 백색도 그래프(b)나 불투명도 그래프(c)에서도 이와 비슷한 경향을 볼 수 있다. 전력효율 면이나 비용절감 효과를 얻기 위해서는 로터 회전속도를 5,000-7,000 rpm으로 선택하여 기기를 운영하는 것이 적절한 것으로 생각되며, 또한 CaCO<sub>3</sub> 개질 분체보다 clay 개질 분체가 훨씬 높은

개질효과를 나타내었다. 이것은 TiO<sub>2</sub>와 clay의 조합이 잘 맞는 것을 의미하며 저가의 제지분체를 부가가치가 높은 고효율의 기능성 분체로 제조하는데 중요한 기초자료로 인용할 수 있다.

#### 4. 결 론

입자가 미립화됨에 따라 응집성향이 증가하여 분체의 혼합시 압축도, 안식각, 응집도, 분산도가 높아져 유동성이 저하되었다. 그러나 입자를 hybridizer system으로 표면개질처리하여 분체의 색도향상을 도모하고 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 clay를 고기능화시킬 때 문제시되던 유동성의 저하를 개선할 수 있었다. 또한 현재 분체의 수송 및 저장시 문제가 되던 유동성 및 분류성 불량을 해결할 수 있는 중요한 열쇠가 될 것으로 생각된다. 각 시료에 따른 Carr 지수(분류성 및 유동성지수)는 분체의 종합적인 물성을 평가하는 종합지수로서, 입자형상이 불규칙한 CaCO<sub>3</sub>과 육각판상인 clay는 표면개질이 구형화에 가까와지기 때문에 Carr 지수도 높게 나온 것으로 생각된다.

그리고 분체 자체의 색도를 측정된 결과 입도제한한 clay에 TiO<sub>2</sub>의 개질은 입도제한하지 않은 clay에 대한 개질보다 높은 백색도를 얻을 수 있었다. 또한 혼합한 분체와 개질처리한 분체를 사용하여 도공지의 광학적 물성을 측정된 결과, clay가 CaCO<sub>3</sub>에 비해 광학적 개선효과가 우수했다.

표면개질시 로터회전속도(rpm)를 변화시킨 결과 clay와 CaCO<sub>3</sub>의 경우 5,300 rpm과 12,500 rpm 사이에서 개질처리한 시료가 우수한 광학적 성질을 나타냈다. 코스트면과 입자경 면에서 고려해 볼 때 5,300 rpm으로 처리하는 쪽이 적절한 것으로 사료된다. 그리고 clay가 CaCO<sub>3</sub>에 비해 개질 효과가 더 우수하게 나타났다. 이를 통해 표면개질처리된 clay가 제지산업에 이용되었을 때 광학적 성질 및 비용절감 효과를 더 많이 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 본 연구를 통해 국내 분체 제조 업체의 기술개발과 새로운 시장 확보의 가능성이 제시될 수 있을 것으로 분석된다. 이와 같이 분체안료의 설계 및 제지분야에의 적용이 복합적으로 실현될 수 있기 때문에 단계적으로는 원리적 측면과 응용 측면에서의 보완이 가능하고 다양한 기능성 지류제품 제조에 연구 및 개발 기회를 확대할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 사용기호

D : mean particle diameter of core particles [ $\mu\text{m}$ ]

d : mean particle diameter of fine particles [ $\mu\text{m}$ ]

$\gamma_D$  : true specific gravity of core particles

$\gamma_d$  : true specific gravity of fine particles

#### 참고문헌

- Honda, H., Kimura, M., Honda, F., Mastsuno, T. and Koishi, M.: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(1994).
- Honda, H. and Koishi, M.: *Journal of Chromatography*, 609(1992).
- Van de Ven, T. G. M.: "Colloidal hydrodynamics," Academic Press(1998).
- Yokoyama, T., Urayama, K. and Naito, M.: *Kona*, **5**, 59(1987).
- Alonso, M., Satoh, M. and Miyanami, K.: *Powder Tech.*, **59**, 45(1989).
- Gutcho, M.: Noyes Data Corp., U.S.A(1972).
- Cho, J. H. and Min, D. J.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 3569(2000).
- Cho, J. H., Min, D. J., Lee, J. M. and Hmamda, K.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **19**, 13(2001).
- Thiel, W. J., Lai, F. and Hersey, J. A.: *Powder Technol.*, 28(1981).

10. Cho, J. H., Min, D. J., Ushijima, Y. and Yoo, T. I.: Workshop Series of Chem. Eng. 2001-01.
11. Egermann, H.: *Powder Technol.*, 36(1983).
12. Thiel, W. J., Lai, F. and Hersey, J. A.: *Powder Technol.*, 28(1981).
13. Thiel, W. J.: *Powder Technol.*, 33(1982).
14. Iinoya, K., Masuda, H. and Watanabe, K.: Instrumentation and Control, Mercel Dekker, Inc., New York, 195(1998).
15. Howard, G. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 17(1977).
16. Crooks, M. J. and Ho, R.: *Powder Technol.*, 14(1976).
17. Howard, G. J.: *Tappi J.*, **66**(6), 87(1983).
18. Voiliot, C., Gravier, M. and Ramaz, A.: *Tappi J.*, **73**(5), 191(1990).
19. l'Ansom, S. and Eghterafi, A.: *Tappi Journal*, 169(1992).

## 건식 충격혼합법을 이용한 복합 무기안료의 제조 및 물성에 관한 연구

조준형<sup>†</sup> · 민동진

강원대학교 제지공학과  
(2001년 8월 14일 접수, 2001년 9월 20일 채택)

## Studies in Preparation and the Properties of Composites Inorganic Pigments by Utilizing Dry-Impact Blending Method

Jun-Hyung Cho<sup>†</sup> and Dong-Jin Min

Dept. of Paper Science & Engineering, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea  
(Received 14 August 2001; accepted 20 September 2001)

### 요 약

본 연구에서는 제지 도공용으로 사용되고 있는 무기안료인  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , clay를 건식 충격혼합법을 이용하여 기능성 복합안료로 제조하였다. 건식 충격혼합법은 미분체를 표면개질, 복합화하여 새로운 기능재료를 설계하는 것이다. 무기안료의 입도를 고려하여 선택된 모립자와 자립자를 적당한 배합비로 혼합하였고 분체의 대전현상을 이용하여 주로 정전기력에 의해 모립자 주위에 자립자를 부착시킨 다음 고속기류 중 충격력으로 고정화처리하였다. 고정화처리된 복합안료는 분체물성측정기를 통해 유동성 및 분류성이 개선되었고 광학적 성질도 우수함을 알 수 있었다. 분체의 안료설계 및 제지분야에의 적용이 복합적으로 실현될 수 있기 때문에 단계적으로는 원리적 측면과 응용 측면에서의 보완이 가능하고 다양한 기능성 지류제품 제조에 연구 및 개발 기회를 확대할 수 있을 것으로 사료된다.

**Abstract** – In this paper the functional composite-pigment was prepared by dry impact-blending method, using inorganic materials used for paper coating such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , and clay. Dry impact-blending is used for making new functional material by surface modification and composition. After considering particle size of inorganic pigment, selected core powder and fine powder were mixed at a suitable mixing ratio. When powder was electrified, the fine particles of them could be adhered on the larger ones called 'core particles' by static electricity, and then formed an ordered mixture. Afterward, these were susceptible to be composited by impact force resulting from very high-speed air circulation. Composite pigment formed was tested with powder physics tester and resulted in improvement of both fluidity and flushing. It also resulted in excellent optical property. Since design of particle pigment and application to a field of paper can be come true, it is thought that complementation in terms of both principle and application is possible, and that R&D for the production of various functional paper products can be activated.

Key words: Composite-Pigment, Impact-Blending, Paper-Coating, Core Particles, Fine Particles

### 1. 서 론

최근 과학기술의 진보와 함께 재료에 대한 사회의 요구는 다종다양화되는 동시에 한층 더 고품위, 고기능, 고성능을 원하고 있다. 이에 부응하여 재료 제조의 원료, 중간제품으로서의 분체에 대해서도 마찬가지로 다종다양한 요구가 발생하고 있다. 현재 신소재 개발의 흐름 속에서 복합 초미립자의 제조와 이용에 많은 관심이 모아지고 있다. 이는 입자경을 작게 함으로써 분말의 물리적·화학적 기능을 높여주며, 2종이상의 미립자를 복합처리(표면개질)하여 다양한 기능성 복합 미립자로 설계·창출함으로써 고부가가치화를 가져올 수 있기 때문이다. 이러한 초미분체 분야의 개발과 발전에 부응하여 다양한 분체 처리기

술과 기기들이 출현되고 있다. 특히 표면개질기술에 의한 무기 및 유기재료의 적용분야는 매우 다양하여 화장품, 제약, 음식, 복사, 토너, 페인트, 안료, 세라믹, 시멘트, 잉크, 분산제 등이 있다. 또한 표면개질법은 기존 입자의 성질을 개선, 향상시킬 수 있으며 그 복합재료가 갖는 여러 가지 물리적 특성을 짧은 시간내에 측정할 수 있어 최근 주목을 받고 있다[1-2]. 기능성 분체를 만들기 위한 표면개질 조작은 낱알이 분산된 핵입자 표면에 이 핵입자와 상이한 물성(젖음성, 마찰, 대전성[3], 경도, 부착성, 도전성 등)을 지닌 미립자를 부착시켜 핵입자의 특성을 개선하는 방법과 핵입자 표면에 특성이 다른 입자의 현탁액 또는 용해액을 코팅, 건조시켜 안정한 피막을 형성하는 방법(Capsule화법)이 있다. 표면개질의 분류는 Fig. 1에서와 같이 Coating에 의한 개질, Topochemical적인 개질, Mechanochemical적인 개질, Capsule화에 의한 개질, 고에너지 이용에 의한 개질, 침전반응에 의한 개질로 여섯가지 항목으로 대별된다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhcho@cc.kangwon.ac.kr

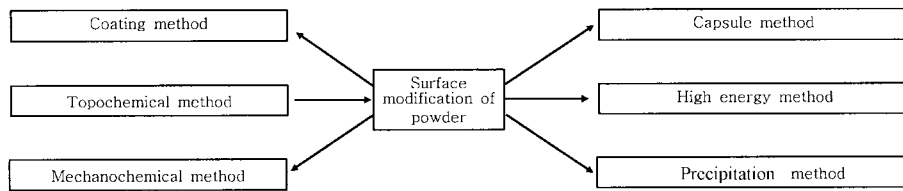


Fig. 1. Surface modification methods of powder.

본 연구에서 사용된 표면개질장치인 hybridization system은 “응집력이 강한 미립자의 균일분산기술”에 기초하여 분체의 표면개질을 기계적 충격력을 이용해서 건식, 기상분산계에서 행하는 것이 특징이며, 핵심 원리는 고속기류 중 충격법이라고 할 수 있다[5]. 이 기술은 새로운 개질분체의 제조에 이용되고 있다. 인쇄분야에서 toner에 착색제, 자성분, 대전제어제 등을 표면개질하여 색조, 자기특성, 전기특성을 조절할 수 있으며, 식품분야에서는 유산균에 캡슐을 입히는 과정에 이용되고 있고, 화장품분야에서는 TiO<sub>2</sub>의 항균성과 자외선 차단효과를 이용하여 다양한 기능을 갖는 우수한 복합분체 개발에 이용되고 있다. 화장품에 사용되는 기능성 분체를 개략적으로 살펴보면 자외선 차단 무기 복합분체, 고흡유성 분체, 항균분체, 생리활성물질 함유분체, 유색분체(색제) 등 고기능성의 차별화된 제품개발이 이루어지고 있다. 그러나 아직 제지분야에 적용된 사례가 없는 것으로 판단되며 이에 관한 논문도 전무한 상태이나 이미 수 차례의 예비실험을 통해 그 가능성을 확인한 바 있다[7, 8, 10]. 아직 건식법에 의한 복합분체 제조가 제지분야에서는 적용되지 않았기 때문에 이번 연구에서의 적용이 무엇보다 중요하며, 그 결과를 토대로 관련된 분야의 여러 형태의 복합분체 개발에 적용될 수 있을 것으로 판단된다[9].

## 2. 실험

### 2-1. 제지용 안료의 표면개질

Fig. 2에 실험장치의 개요를 나타내었다. Hybridization system에 투입되는 분체는 자립자와 모립자의 입도 비율이 약 10배 이상이 되는 것으로 선택하였으며, 자립자는 비중이 높은 시료를 모립자는 비중이 낮은 시료를 선택하였다. 그 이유는 로터 회전에 의해 발생하는 강한 고속기류 중 입자에 가해지는 충격력을 효과적으로 이용할 수 있기 때문이다. Fig. 2의 O.M. dizer에 투입된 모립자와 자립자는 그 dizer 회전으로 발생하는 혼합·분산작용으로 ordered mixture를 형성하고[10-13] 이것을 일정량 계량하여 hybridizer에 공급하였다. Hybridizer에 공급된 ordered mixture는 기상 중(공기 및 불활성 가스 등)에 분산시키면서 입자를 파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적·열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간(3-10 min)에 고정화처리를 행하였고, 그 후 포집기로 신속하게 회수하여 개질분체를 제조하였다[10]. 실험 시료로서 모립자는 polyethylene과 제지용 clay 및 CaCO<sub>3</sub>를 사용하였으며 자립자는 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다(Table 1). Hybridizer의 메카니즘은 Fig. 3에 나타내었다. O.M. dizer는 모립자와 자립자를 분자간의 인력, 반데르발스의 힘, 정전기력 등을 이용하여 ordered mixture(모립

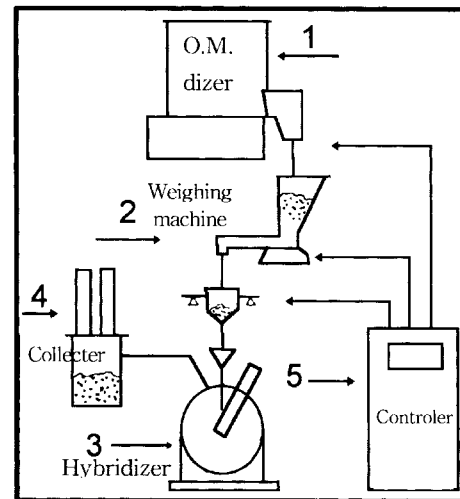


Fig. 2. Hybridization system.

자 주변에 자립자들이 느슨하게 군집되어있는 상태)로 제조하고 이것을 hybridizer에 공급하여 로터가 강하게 회전할 때 발생하는 압축력, 충격력, 원심력 등으로 모립자 표면에 자립자를 표면개질하는 원리이다.

분체의 조합순서는 TiO<sub>2</sub>를 polyethylene, clay, CaCO<sub>3</sub>에 입자크기를 적용한 배합비로 개질시켰으며[15-16], 이때 표면개질시 로터의 회전속도는 7,000 rpm으로 고정하였다. 그 다음으로는 hybridizer내에서 분체의 입도 및 성질이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해서 clay를 로터 회전속도 5,000, 7,000, 9,000, 11,000, 13,000 rpm으로 변화시켜 단독으로 개질처리하였다. 이때 개질처리 시간은 4분이었다. Hybridizer로 개질처리한 clay를 TiO<sub>2</sub>와 62:38의 비율로 혼합하여 다시 개질시켰다. 자립자와 모립자의 배합비는 식 (1)을 통해 결정된다[10].

$$\begin{aligned} \text{질량비} &= \text{모립자} : \text{자립자} = D^3 \gamma_D : 4(D+d)^2 d \gamma_d \\ &= 100 : \frac{400(D+d)^2}{D^3} \cdot \frac{\gamma_d}{\gamma_D} \end{aligned} \quad (1)$$

### 2-2. 개질분체의 물성측정

표면개질된 분체의 물성을 측정하기 위해 분체물성측정기(multi-tester)를 이용하여 안식각, 분산도, 응집도, 붕괴각, bulk 밀도 등 Carr 지수(유동성지수와 분류성지수)의 구성자료가 되는 항목들을 측정하였다. 그리고 표면개질시킨 복합분체의 유동성과 중력에 의한 유출의 난

Table 1. Powder of papermaking and plastic pigment

Division	Powder	Shape of particle	Species	Particle size(%)	Specific gravity
Core particle	Polyethylene	Rounded	Plastic pigment	80%≤8 μm	0.918
	Clay	Plate	Two grade	90%≤2 μm	2.6
	CaCO <sub>3</sub>	Rounded	PCC	90%≤4 μm	2.71
Fine particle	TiO <sub>2</sub>	Rounded	Rutile	90%≤2.25 μm	4.2



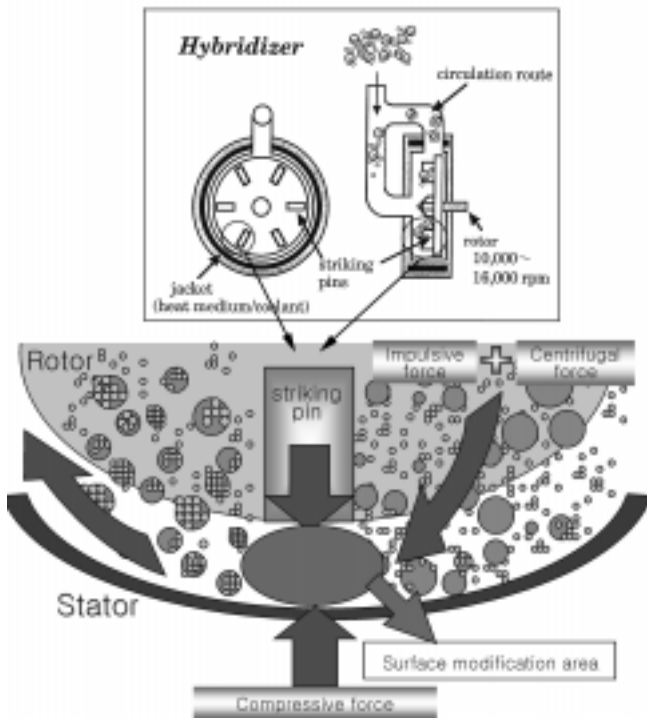


Fig. 3. Mechanism of hybridizer.

이도를 평가하는 분류성지수를 계산하고 그 물성의 특성변화를 조사하였다.

### 2-3. 복합무기안료를 이용한 도공지 제조

도공 원지로는 평량  $70 \text{ g/m}^2$ 의 인쇄용지를 사용하였고 도공용 안료로는 polyethylene과 clay,  $\text{CaCO}_3$ 을 광학적 성질을 비교하기 위해서 혼합한 것과 개질시킨 안료를 사용하였다. 바인더로는 현재 제지업계에 일반적으로 사용되고 있는 S/B계 음이온성 라텍스(금호석유화학 KSL 207)를 사용했고 수용성 바인더로는 CMC(carboxyl methyl cellulose)를 사용하였다. 물을 Kady Mill로 고속교반하면서 분산제와 CMC를 넣는다. 분산제와 CMC가 물에 잘 녹을 때까지 고속교반을 한 후 이 용액을 저속 교반기로 옮겨 계속 교반시킨다. 저속으로 교반시키면서 혼합분체와 hybridizer에서 개질된 분체를 정해진 양대로 서서히 첨가한 후 10분간 잘 분산시킨다. 도공액의 배합은 모든 배합조건을 동일하게 설정, 단지 개질시료의 배합비만 10%를 기준으로 혼합비율 및 종류에 따라 도공액을 제조하였다. pH는 0.5% NaOH 용액을 이용하여 9.4로 도공액을 조정하였다. pH는 pH-meter(Mettler Delta 340)를 사용하여 측정하였다. 도공지 제조는 도공액을 반자동 K-Control Coater를 이용하여 도공 원지에 편면 도공을 하였으며 도공량은  $7.9 \text{ g/m}^2$ 으로 조절하였다. 도공후 도공지는  $105^\circ\text{C}$ 의 열풍순환식 건조기에서 30초간 열풍건조시켰다. 그리고 Elepho-3000 series 기기를 이용하여 제조된 도공지를 혼합분체를 사용한 도공지와 개질분체를 사용한 도공지로 분리하여 백색도, 불투명도, 산란도를 측정하였다[19]. 개질분체를 사용한 도공지는 Chromameter CT-300 기기를 이용하여 광학적 성질을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 분체물성 측정결과 비교

Table 1에 제시하였던 모립자( $\text{CaCO}_3$ , clay, polyethylene)와 자립자( $\text{TiO}_2$ )를 입자경과 비중 값을 고려하여 계산된 중량비로 배합하고 표면개질

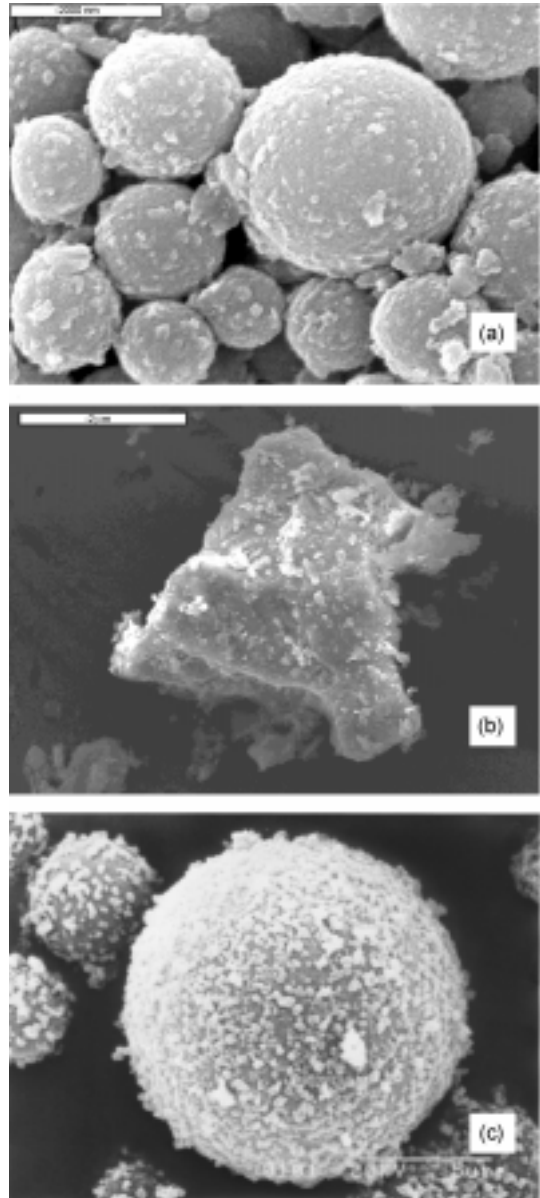


Fig. 4. SEM photographs of (a), (b), (c) particles prepared from hybridization system.

- (a) Surface modification of  $\text{CaCO}_3$ ( $\text{CaCO}_3 : \text{TiO}_2 = 62 : 38$ )
- (b) Surface modification of Clay(Clay :  $\text{TiO}_2 = 62 : 38$ )
- (c) Surface modification of Polyethylene(PE :  $\text{TiO}_2 = 76 : 24$ )

하였다(Fig. 4).

그림에서 알 수 있듯이 모립자 표면에 자립자인  $\text{TiO}_2$ 가 잘 입혀져 있는 것을 관찰할 수 있었다. Hybridization system에서 표면개질의 기본 모델은 구형의 입자형상으로 되어 있지만 그중에서도 판상인 clay의 경우 개질효과가 잘 나타났다.

각 시료에 따라 유동성과 분류성의 항목에 해당되는 물성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 입자의 형상이 구형이며 입도가 큰 입자일수록 유동성과 분류성이 좋게 나왔다. 그러나  $\text{TiO}_2$ 처럼 입자형태는 구형이지만  $\mu\text{m}$  크기가 아닌  $\text{nm}$  크기로 갈수록 분체의 전반적인 물성들이 악화되는 경향을 볼 수 있다. 또한 입자형태가 clay처럼 구형이 아닌 판상이거나  $\text{CaCO}_3$ 와 같이 불규칙한 형상일수록 분체물성이 좋지 않음을 알 수 있었다.

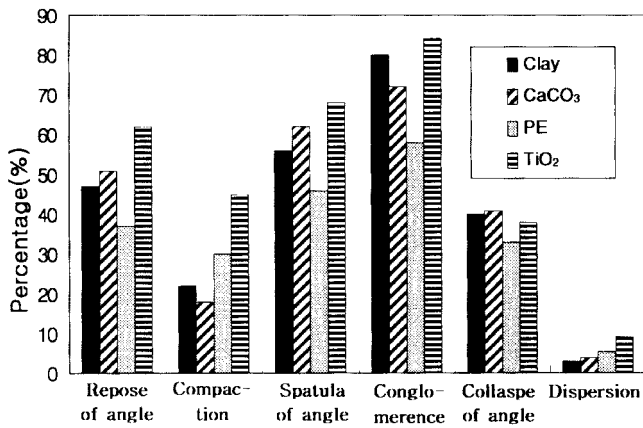


Fig. 5. Measurement of powder properties on each samples.

Fig. 6의 (a)에서처럼 혼합시 압축도가 커졌다. 이것은 입자경이 작아져 느슨한 bulk 밀도가 작아지고 압밀충전 bulk 밀도가 커졌다는 것을 의미한다. 압축도는 유동성과 관계되는데 압축도가 작아질수록 유동성이 좋아지는 경향이 있다. 개질시 혼합했을 때와 비교해 볼 때 압축도 값이 감소하였다. 이것은 느슨한 bulk 밀도가 증가하고 압밀충전 bulk 밀도는 감소하는 것을 의미하는데, 한편으로는 hybridizer 처리에 의해 입자가 미립화되고 구형화되어 유동성이 개선되었음을 시사해 준다.

Fig. 6의 (b)는 안식각의 평가표이다. 혼합시의 안식각은 입자가 미립화됨에 따라 입자끼리의 응집이 발생하여 안식각이 크게 나왔다. 안식각은 일정한 평판위에 분체를 낙하시켰을 때 쌓이는 분체더미의 각도를 안식각이라고 하는데 분체의 응집성이 높거나 미세하거나 입자형상이 구형이 아닐 때 각의 크기가 커진다. 개질시의 안식각은 입자가 미립화되어도 개질의 효과로 인하여 감소하며 혼합시 미립화에 따른 유동성 불량 문제를 개선할 수 있었다.

Fig. 6의 (c)는 응집도의 평가표이다. Hybridizer 처리로 미립화된 입자는 입자표면의 물리·화학적 성질의 증가로 응집도가 증가하고 이로 인해 유동성이 나빠졌다. 그러나 개질처리한 경우 개질처리를 통하여 미립자 표면의 성질을 개선시켜 유동성의 향상을 도모할 수 있게 되었다.

분체물성 측정기로 각각의 항목을 수치화하여 최종 평가할 수 있는 Carr 지수의 값으로 유동성을 Fig. 6의 (d)에 정리하였다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 혼합처리한 분체의 경우 입자경이 작아질수록, 입자형상이 판상이거나 불규칙적일수록 유동성이 나빠졌지만 개질처리한 경우는 개질효과로 인해 입도분포가 조밀해지고 입자형상이 균일해지면서 유동성이 개선되었다.

### 3-2. 개질분체의 광학적 성질

Fig. 7에는 Chromameter CT-300으로 clay 단독과 clay에 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 개질한 시료의 밝기를 측정하였다. 전반적으로 clay보다는 혼합한 시료가 밝기 값이 더 많이 나왔으나 이는 TiO<sub>2</sub>의 영향 때문인 것으로 밝혀졌다[17-18]. 그러나 혼합분체와 표면개질처리한 개질분체와의 값의 차이는 현저하게 대조를 이루고 있다. 같은 배합비로 혼합한 분체와 개질한 분체가 이처럼 차이가 나는 것은 hybridizer의 로터회전속도(rpm)를 높여주면서 표면개질과 동시에 입자의 균일화와 구형화가 진행되기 때문으로 생각된다.

Fig. 8은 clay와 CaCO<sub>3</sub>를 모립자로 하고 TiO<sub>2</sub>를 자립자로 선택하여 hybridizer의 로터 회전속도(rpm)변화에 따라 제조한 개질 분체를 사용한 도공지내의 각종 광학적 성질이 어떻게 변했는가를 측정한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8의 산란도 그래프(a)에서 CaCO<sub>3</sub> 개질 분체는 rpm이 증가하여도 산란도는 크게 변화하지는 않으나, clay 개질 분체는 혼

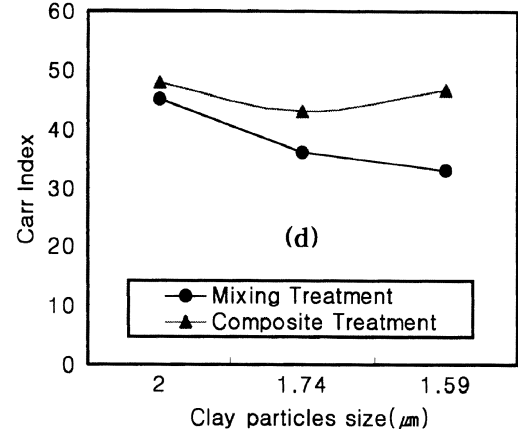
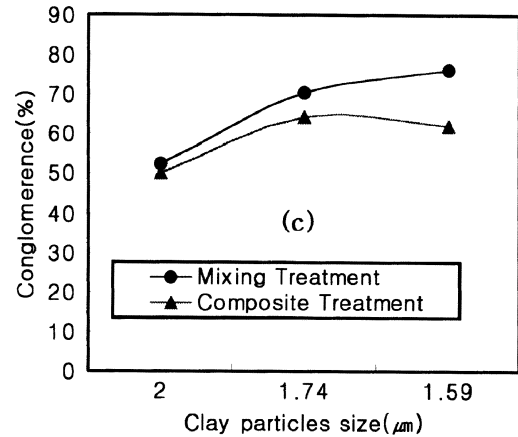
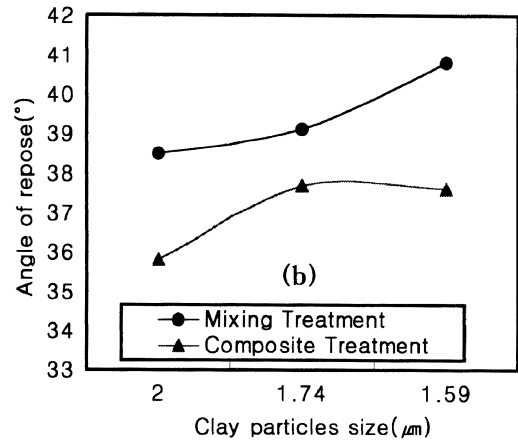
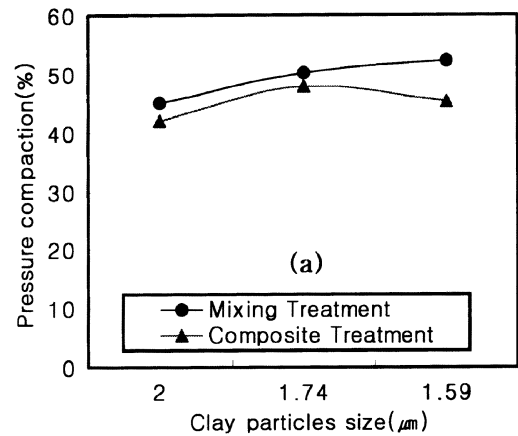


Fig. 6. (a) Pressure compaction, (b) Angle of repose, (c) Conglomeration, (d) Carr Index at a difference clay particles size (Clay : TiO<sub>2</sub>=62 : 38).

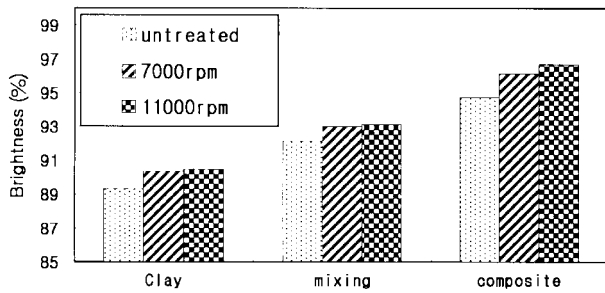


Fig. 7. Brightness comparison by Chromameter CT-300.

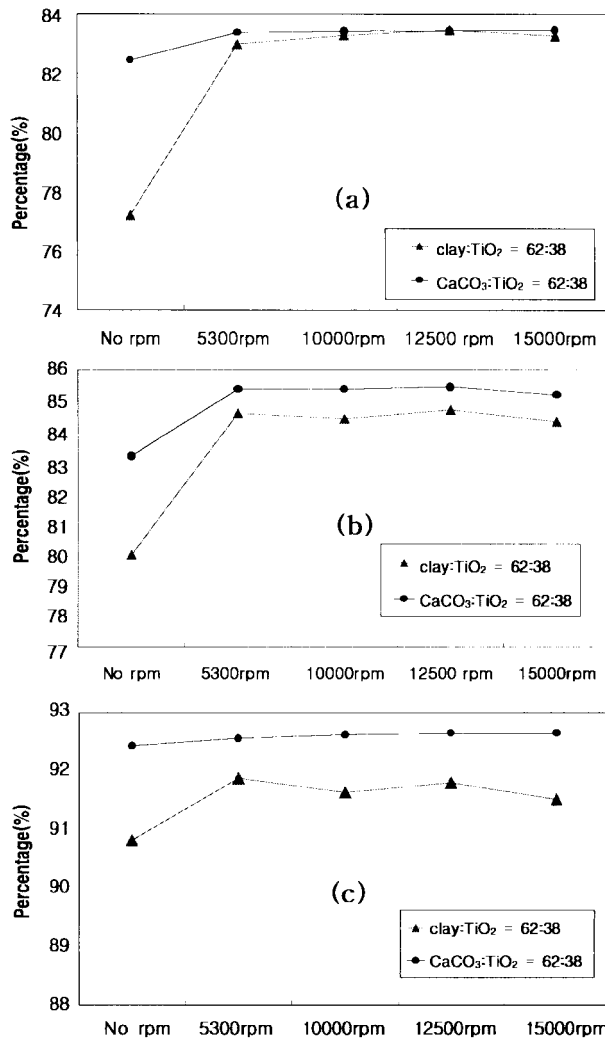


Fig. 8. Optical property at a different rpm of rotor.

(a) Scattering index, (b) Brightness index, (c) Opacity index

합분체와 비교해 볼 때 산란도 값이 매우 높아진 것을 볼 수 있다. 또한 12,500 rpm 이상에서는 그 수치가 다시 떨어지는 것을 볼 수 있는데 이는 미립자(3  $\mu\text{m}$ )의 경우 그 자체 중량이 작기 때문에 rpm이 일정수준 이상으로 높아지면서 고속기류 중 발생하는 난기류에 의해 개질효과가 제대로 작용하지 못한 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 8의 백색도 그래프(b)나 불투명도 그래프(c)에서도 이와 비슷한 경향을 볼 수 있다. 전력효율 면이나 비용절감 효과를 얻기 위해서는 로터 회전속도를 5,000-7,000 rpm으로 선택하여 기기를 운영하는 것이 적절한 것으로 생각되며, 또한 CaCO<sub>3</sub> 개질 분체보다 clay 개질 분체가 훨씬 높은

개질효과를 나타내었다. 이것은 TiO<sub>2</sub>와 clay의 조합이 잘 맞는 것을 의미하며 저가의 제지분체를 부가가치가 높은 고효율의 기능성 분체로 제조하는데 중요한 기초자료로 인용할 수 있다.

#### 4. 결 론

입자가 미립화됨에 따라 응집성향이 증가하여 분체의 혼합시 압축도, 안식각, 응집도, 분산도가 높아져 유동성이 저하되었다. 그러나 입자를 hybridizer system으로 표면개질처리하여 분체의 색도향상을 도모하고 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 clay를 고기능화시킬 때 문제시되던 유동성의 저하를 개선할 수 있었다. 또한 현재 분체의 수송 및 저장시 문제가 되던 유동성 및 분류성 불량을 해결할 수 있는 중요한 열쇠가 될 것으로 생각된다. 각 시료에 따른 Carr 지수(분류성 및 유동성지수)는 분체의 종합적인 물성을 평가하는 종합지수로서, 입자형상이 불규칙한 CaCO<sub>3</sub>과 육각판상인 clay는 표면개질이 구형화에 가까와지기 때문에 Carr 지수도 높게 나온 것으로 생각된다.

그리고 분체 자체의 색도를 측정된 결과 입도제한한 clay에 TiO<sub>2</sub>의 개질은 입도제한하지 않은 clay에 대한 개질보다 높은 백색도를 얻을 수 있었다. 또한 혼합한 분체와 개질처리한 분체를 사용하여 도공지의 광학적 물성을 측정된 결과, clay가 CaCO<sub>3</sub>에 비해 광학적 개선효과가 우수했다.

표면개질시 로터회전속도(rpm)를 변화시킨 결과 clay와 CaCO<sub>3</sub>의 경우 5,300 rpm과 12,500 rpm 사이에서 개질처리한 시료가 우수한 광학적 성질을 나타냈다. 코스트면과 입자경 면에서 고려해 볼 때 5,300 rpm으로 처리하는 쪽이 적절한 것으로 사료된다. 그리고 clay가 CaCO<sub>3</sub>에 비해 개질 효과가 더 우수하게 나타났다. 이를 통해 표면개질처리된 clay가 제지산업에 이용되었을 때 광학적 성질 및 비용절감 효과를 더 많이 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 본 연구를 통해 국내 분체 제조 업체의 기술개발과 새로운 시장 확보의 가능성이 제시될 수 있을 것으로 분석된다. 이와 같이 분체안료의 설계 및 제지분야에의 적용이 복합적으로 실현될 수 있기 때문에 단계적으로는 원리적 측면과 응용 측면에서의 보완이 가능하고 다양한 기능성 지류제품 제조에 연구 및 개발 기회를 확대할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 사용기호

D : mean particle diameter of core particles [ $\mu\text{m}$ ]

d : mean particle diameter of fine particles [ $\mu\text{m}$ ]

$\gamma_D$  : true specific gravity of core particles

$\gamma_d$  : true specific gravity of fine particles

#### 참고문헌

- Honda, H., Kimura, M., Honda, F., Mastsuno, T. and Koishi, M.: *Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(1994).
- Honda, H. and Koishi, M.: *Journal of Chromatography*, 609(1992).
- Van de Ven, T. G. M.: "Colloidal hydrodynamics," Academic Press(1998).
- Yokoyama, T., Urayama, K. and Naito, M.: *Kona*, **5**, 59(1987).
- Alonso, M., Satoh, M. and Miyanami, K.: *Powder Tech.*, **59**, 45(1989).
- Gutcho, M.: Noyes Data Corp., U.S.A(1972).
- Cho, J. H. and Min, D. J.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **6**, 3569(2000).
- Cho, J. H., Min, D. J., Lee, J. M. and Hmamda, K.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **19**, 13(2001).
- Thiel, W. J., Lai, F. and Hersey, J. A.: *Powder Technol.*, 28(1981).

10. Cho, J. H., Min, D. J., Ushijima, Y. and Yoo, T. I.: Workshop Series of Chem. Eng. 2001-01.
11. Egermann, H.: *Powder Technol.*, 36(1983).
12. Thiel, W. J., Lai, F. and Hersey, J. A.: *Powder Technol.*, 28(1981).
13. Thiel, W. J.: *Powder Technol.*, 33(1982).
14. Iinoya, K., Masuda, H. and Watanabe, K.: Instrumentation and Control, Mercel Dekker, Inc., New York, 195(1998).
15. Howard, G. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 17(1977).
16. Crooks, M. J. and Ho, R.: *Powder Technol.*, 14(1976).
17. Howard, G. J.: *Tappi J.*, **66**(6), 87(1983).
18. Voiliot, C., Gravier, M. and Ramaz, A.: *Tappi J.*, **73**(5), 191(1990).
19. l'Ansom, S. and Eghteraifi, A.: *Tappi Journal*, 169(1992).